Beiträge zur Kenntnis der analytischen Chemie

des

Zinns, Antimons und Arsens.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LANDWIRTH. BIBL.

Von

Marcus Hoffmann
aus Neustettin (Pommern).

Tag der Promotion: 30. März 1911.

189

Referenten:

Prof. Dr. **Nernst.**
Prof. Dr. **Gabriel.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meiner lieben Mutter.

Vorwort.

Bei der Fülle von Material, das die Literatur über die analytische Chemie des Zinns, Antimons und Arsens bereits bietet, könnte es überflüssig erscheinen, diesen Gegenstand einer erneuten Behandlung zu unterziehen. Wer sich aber in der Praxis viel mit der Trennung der 3 Elemente zu beschäftigen hat, merkt bald, wie unsicher einige der bekanntesten Trennungsmethoden sind, und daß viele bei der Analyse vorkommende Erscheinungen noch sehr der Aufklärung bedürfen.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Dr. Wölbling, der mit einer Zusammenstellung der analytischen Trennungsmethoden des Zinns, Antimons und Arsens beschäftigt ist.

Inhalt.

A. Einleitung.
B. Beiträge zur Kenntnis der analytischen Chemie des Zinns, Antimons und Arsens.
I. Kritik einiger Trennungsmethoden.
a) Trennung des Arsens von Zinn und Antimon.
1) Durch Abdestillieren des Arsens als $AsCl_3$.
2) Durch Fällen des Arsens als Sulfid aus der stark sauren Lösung.
α) Trennung vom Antimon.
β) Trennung vom Zinn.
3) Trennung des Arsens vom Zinn durch Fällen von Arsensulfid aus oxalsaurer Lösung.
4) Durch Fällen des Arsens als $MgNH_4AsO_4$ aus der mit Weinsäure versetzten Lösung.
5) Durch Behandeln der Sulfide mit Ammoniumkarbonat und Ammoniak.
b) Trennung von Zinn und Antimon.
1) Durch Eisen in salzsaurer Lösung.
2) Durch Fällen des Antimons als $Na_2H_2Sb_2O_7$.
3) Durch Fällen des Antimons als Sulfid aus oxalsaurer Lösung.
II. Kritik einiger Bestimmungsmethoden.
a) Bestimmung des Antimons durch Titration des aus Antimonsulfid entwickelten H_2S.
b) Titration des 3 wertigen Antimons mit $KBrO_3$.
III. Untersuchungen über einige für die analytische Chemie wichtige Verbindungen und Reaktionen.
a) Ueber die Dissoziation des Antimonpentoxyds in Antimontetroxyd und Sauerstoff.
b) Ueber die Einwirkung von HNO_3 auf Zinn, Antimon und Arsen.
c) Empfindlichkeit der H_2S-Fällungen der 3 Elemente.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0213

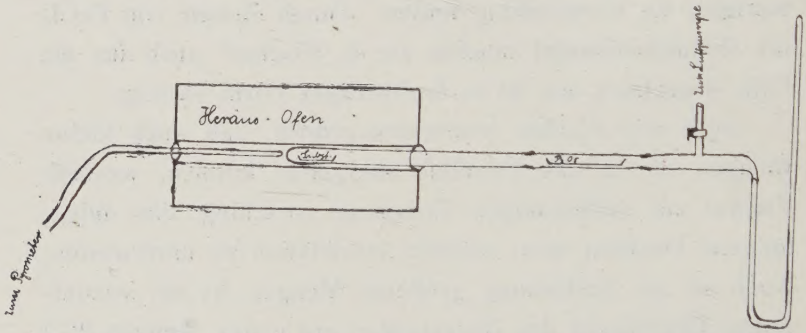
Trennung des Arsens von Zinn und Antimon durch Destillation.

Die Destillation des As aus salzsaurer Lösung als $AsCl_3$ wurde zuerst von Fyfe[1] und Schneider[2] vorgeschlagen, doch konnte sie in der angegebenen Form nur für dreiwertiges As Verwendung finden. Durch Zusatz von $FeCl_2$ als Reduktionsmittel machte sie E. Fischer[3] auch für die Fälle brauchbar, wo As in fünfwertiger Form vorliegt.

Fyfe wie Fischer bemerkten jedoch, daß auch kleine Mengen Sb in das Destillat übergehen können, weshalb Fischer zur vollständigen Trennung vorschlug, das aufgefangene Destillat einer zweiten Destillation zu unterwerfen. Auch ist zur Entfernung größerer Mengen As ein wiederholtes Destillieren des Rückstandes mit neuen Mengen HCl erforderlich. Den letzten Uebelstand beseitigt Hufschmidt[4], indem er während der Destillation durch die Flüssigkeit einen ständigen Strom von HCl-Gas schickt, wodurch sich selbst größere Mengen As vollständig in den ersten Teilen des Destillats finden sollen. Zur Reduktion des fünfwertigen As sind nun seit Fischer mehrere Reduktionsmittel vorgeschlagen worden: Mohrsches Salz[5], Methylalkohol[6], Jodkalium[7], Bromkalium[8], Schwefelwasserstoff[9], Hydrazinsulfat[10], Bromkalium und Schweflige Säure[11]. Um das Ueberdestillieren kleiner Mengen Zinn und Antimon zu verhindern, leiten

Hollard und Bertiaux[12] die überdestillierenden Dämpfe zuerst durch eine im Oelbad auf 150—170° erhitzte Vorlage, die das $AsCl_3$ ungehindert passieren lassen, die Chloride von Sn und Sb aber vollständig zurückhalten soll. Das letztere ist jedoch nicht der Fall, wie die nach den Angaben von Hollard und Bertiaux angestellten Versuche zeigten. Es kam mir nun hauptsächlich darauf an, die Bedingungen festzustellen, unter welchen sich Sn und Sb bei der Destillation der salzsauren Lösung verflüchtigen.

Der zu den Versuchen verwandte Apparat ist aus nebenstehender Figur zu ersehen.



Es wurden zunächst Lösungen von $SbCl_3$ in 20% HCl der Destillation unterworfen und die Temperatur des Dampfes zwischen 108—110° gehalten. Die vom Kühler abtropfende Flüssigkeit wurde in überschüssigem H_2S-Wasser aufgefangen, um die Anwesenheit von Sb durch die Trübung von Sb_2S_3 sofort erkennen zu können. Die $SbCl_3$-Lösung läßt sich so mehrere Stunden im Sieden halten, ohne daß $SbCl_3$ in bestimmbaren Mengen überdestilliert. Darauf wurde die Lösung durch Zusatz von $SbCl_3$ konzentriert und zwischen 110—111° 20 Minuten im Sieden erhalten. Das Destillat schied hierbei kleine Mengen von

Sb_2S_3 ab, die durch Oxydation mit HNO_3 und Glühen des Eindampfrückstandes als SbO_2 bestimmt wurden. Es ergaben sich:

1. 0,9 mg Sb
2. 1,3 „ „
3. 1,2 „ „

Infolge des Zusatzes eines zur Reduktion des fünfwertigen As nötigen Reduktionsmittels liegt jedoch der Siedepunkt bei der Ausführung einer Trennung höher, falls feste Salze zur Reduktion in Anwendung kommen.

Nach Zusatz von $FeCl_2$ wurde daher die Lösung bei 115—116° im Sieden erhalten und das während 20 Minuten überdestillierte Sb bestimmt.

1. 8,3 mg Sb
2. 7,5 „ „

Zwei Versuche, die mit Zusatz von 5 g Weinsäure ausgeführt wurden, zeigten, daß die Flüchtigkeit des $SbCl_3$ in salzsaurer Lösung durch Weinsäure nicht verhindert wird. Das überdestillierte $SbCl_3$ betrug:

1. 6,9 mg Sb
2. 7,7 „ „

Die Vermutung liegt nahe, daß das $SbCl_3$ von den Dämpfen mechanisch mitgerissen wird. Um mir hierüber Gewißheit zu verschaffen, ließ ich die Dämpfe erst einen aus 3 Kugeln bestehenden, auf den Siedekolben senkrecht aufgesetzten Linnemannschen Aufsatz passieren, ehe sie zum Kühler gelangten. Das während 20 Minuten langen Siedens überdestillierte Sb konnte zu

1. 7,1 mg
2. 8,8 „

bestimmt werden.

Eine Lösung von $SbCl_3$ in 20 % HCl läßt sich also bis 110° praktisch ohne Verflüchtigung des Sb-Salzes destillieren. Oberhalb dieser Temperatur tritt aber eine mit der Temperatur steigende Flüchtigkeit des $SbCl_3$ mit den Säuredämpfen ein. Da nun durch Zusatz fester Reduktionsmittel die Temperatur häufig über diesen Punkt steigt, und man zur Entfernung größerer Mengen As längere Zeit destillieren muß, so kann dieser Fehler so erheblich werden, daß von einer Trennung keine Rede mehr sein kann.

Durch einen reichlichen Zusatz von KCl läßt es sich jedoch erreichen, daß die Temperatur nicht über 110° steigt.

KCl bildet mit $FeCl_2$ ein schwer lösliches Doppelsalz. Mit diesem Doppelsalz gesättigte 20 % Cl siedet bei 110°. Man bemerkt daher beim Eindampfen früher eine Abscheidung von Salzen, als man entsprechend der Löslichkeit des KCl und $FeCl_2$ erwarten sollte. Zahlreiche Versuche zeigten, daß nach Zusatz von KCl — ich wandte 12 g KCl bei 5 g $FeCl_2$ und 1 g Sb als $SbCl_3$ an — die Lösung bis zur Trockne eingedampft werden kann, ohne daß die Temperatur des Dampfes über 110° steigt. Die überdestillierende HCl erwies sich frei von Sb.

Ein Versuch, dieselbe Wirkung mit NaCl oder NH_4Cl hervorzubringen, hatte keinen Erfolg.

Eine Lösung von $SbCl_5$ in 20 % HCl läßt sich wie bekannt mit nur sehr geringen Verlusten zur Trockne verdampfen. Diese Tatsache hat jedoch für den vorliegenden Fall keinen praktischen Wert, da die zur Reduktion der Arsensäure nötigen Reduktionsmittel sämtlich auch das $SbCl_5$ reduzieren.

Beim Eisenchlorür, Methylalkohol und Hydrazinsulfat

zeigten dies entsprechende Versuche. Die reduzierende Wirkung von KI auf $SbCl_5$ in saurer Lösung ist bekannt und wird zur Bestimmung des $SbCl_5$ benutzt. Daß auch H_2S das fünfwertige Sb reduziert, hat Brauner[13] nachgewiesen.

Die Flüchtigkeit des $SnCl_4$ in salzsaurer Lösung ist noch größer als die des $SbCl_3$. Bei einem Siedepunkt von 107° destillieren bereits meßbare Mengen mit den Dämpfen der HCl. So betrugen die während 20 Minuten langen Siedens überdestillierten Mengen Sn:

1. 1,2 mg Sn
2. 1,4 „ „
3. 1,5 „ „

Durch Konzentrieren der Lösung an $SnCl_4$ wurde der Siedepunkt zwischen 110—111° 20 Minuten lang gehalten. Das Destillat enthielt:

1. 6,0 mg Sn
2. 5,8 „ „
3. 6.8 „ „

Durch Zusatz von 12 g KCl konnte jedoch auch hier wie beim $SbCl_3$ ein Ueberdestillieren von $SnCl_4$ auch bei Gegenwart von $FeCl_2$ vollständig verhindert werden, selbst beim Eindampfen bis zur Trockne.

$SnCl_2$ in 20% HCl läßt sich bis zur Trockne ohne Verluste eindampfen. Die gesättigte Lösung siedet bei 115°. Für den vorliegenden Fall hat dieser Umstand keinen Wert, da fünfwertiges Arsen und Antimon das $SnCl_2$ zu $SnCl_4$ oxydieren.

Es ist nicht möglich, aus dem Dampfdruck der Chloride einen Schluß auf ihre Flüchtigkeit in salzsaurer Lösung zu ziehen, da in dieser Zinnchlorid und Antimonchlorid nicht

als solche, sondern in Verbindung mit HCl als Säuren vorhanden sind. $SnCl_4$ siedet z. B. unter Atmosphärendruck bei 114°, $AsCl_3$ erst bei 133°. In salzsaurer Lösung dagegen verhalten sie sich umgekehrt.

Um die Möglichkeit einer vollständigen Trennung des As von Sb und Sn durch Zusatz von KCl zu zeigen, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Trennung des As von Sb.

In den oben beschriebenen Apparat wurden Lösungen von H_3AsO_4 und $SbCl_5$ entsprechend 0,3 g As und 0,5 g Sb mit 5 g $FeCl_2$ und 12 g KCl gebracht und mit 20% HCl zu 100 ccm gefüllt. Darauf wurde bis ca. 30 ccm abdestilliert, wobei sich reichlich Salze abschieden und die Destillation mit je 50 ccm 20% HCl noch 6 mal wiederholt, worauf das Destillat durch H_2S nicht mehr gefällt wurde. Dies wurde nun auf Sb folgendermaßen geprüft: Nach Zusatz von $^1/_3$ des Volums an HCl 1,19 S. G. wurde As mit H_2S gefällt und das mit NH_3 abgestumpfte Filtrat zur Fällung des Sb wiederum mit H_2S behandelt. Diese Methode der Trennung des As von Sb ist, wie später gezeigt werden soll, völlig exakt. In dem im Kolben verbliebenen Rückstand wurde etwa noch vorhandenes As nach Zusatz von $^1/_3$ des Volums an HCl 1,19 S. G. gefällt und nach der Oxydation mit HNO_3 schließlich als $MgNH_4AsO_4$ in bekannter Weise abgeschieden.

Die Resultate der Versuche waren:

	Rückstand	Destillat
1	frei von As	Spuren Sb
2	„	„
3	„	„
4	„	„

Trennung des As von Sn.

Die Versuche über die Trennung des As von Sn sind wie die vorhergehenden ausgeführt worden. Es wurde jedoch nicht im Destillat auf Sn geprüft, sondern bekannte Mengen Sn als $SnCl_4$ angewandt und nach der Destillation wiederum durch Fällen als SnS_2 und Ueberführen in SnO_2 bestimmt.

	Angewandtes Sn	Gefundenes Sn	Differenz	Im Rückstand vorhandenes As
	g	g	g	
1	0,2290	0,2287	0,0003	nicht nachweisbar
2	0,2290	0,2286	0,0004	„
3	0,2290	0,2280	0,0010	„
4	0,2290	0,2278	0,0012	„

Die Versuche zeigen, daß sich mit Zusatz von KCl eine vollständige Trennung des Arsens von Zinn und Antimon erzielen läßt, ohne Anwendung der immerhin etwas umständlichen Destillation im Strom von HCl-Gas. Da ein Abdestillieren von 50 ccm HCl nicht mehr als 20 Minuten erfordert, so läßt sich die ganze Operation selbst bei größeren Mengen As in $2^1/_2$ Stunden bequem ausführen.

Trennung des Arsens von Zinn und Antimon durch Ausfällen des Arsens mit H_2S aus stark salzsaurer Lösung.

Zinnsulfid wie Antimonsulfid lösen sich leicht beim Erwärmen mit konzentrierter HCl, Arsensulfid wird wenigstens bei Abschluß von Sauerstoff nur wenig angegriffen. Mit der

Aenderung, daß man nicht die gemischten Sulfide mit HCl behandelt, sondern auf die stark salzsaure Lösung H_2S wirken läßt, wird dieser Umstand zur Trennung des Arsens von Zinn und Antimon benutzt.

Trennung des Arsens von Antimon.

Lesser[14] und Köhler[15] haben die Trennung des Arsens vom Antimon auf diesem Wege näher untersucht. Lesser findet, daß As aus einer konzentrierten salzsauren Lösung erst nach 35—40 stündigem Durchleiten von H_2S quantitativ abgeschieden ist, und daß sich bei derartig langem Durchleiten von H_2S durch eine konzentrierte salzsaure Lösung von Sb schon erhebliche Mengen von Antimonsulfid abscheiden. Daher kommt er dazu, diese Trennungsmethode für unbrauchbar zu erklären.

Hiergegen ist einzuwenden: Ein 35—40 stündiges Einleiten von H_2S ist ganz zwecklos, denn über die Sättigung hinaus ist eine Aufnahme von H_2S unmöglich. Wenn Lesser nun erst nach dieser Zeit eine quantitative Fällung des As bemerkt, so liegt das, wie ich durch Versuche bestätigen konnte, daran, daß die ganz konzentrierte HCl nicht genügend H_2S zur Fällung des As aufnimmt. Durch das fortgesetzte Durchleiten ist dann die Konzentration an HCl verringert worden. Wendet man jedoch eine Arsenlösung in 25 % HCl an, so braucht man nur in gewöhnlicher Weise mit H_2S zu sättigen, um einen sich sofort in großen Flocken absetzenden leicht filtrierbaren Niederschlag zu erhalten, der alles As enthält. Daß Lesser bei 20 stündigem Einleiten von H_2S in eine konzentrierte salzsaure Lösung von $SbCl_3$ bereits eine Abscheidung von Sb_2S_3 erhielt, ist mit der erwähnten

Tatsache der durch den H_2S-Strom bewirkten Verdünnung der HCl zu erklären. Mit H_2S gesättigte Lösungen von $SbCl_3$ in kalter 25 % HCl geben jedoch keine Abscheidung von Sulfid.

O. Köhler behandelt gemischte Lösungen von $SbCl_3$ und $AsCl_3$ in 20 % HCl zum Sieden erhitzt mit H_2S und bestimmt das As schließlich als $MgNH_4AsO_4$, $^1/_2$ H_2O. Er kommt zu dem Resultat, daß sich diese Methode gut zur quantitativen Trennung von Sb und As eignet. Seine Versuche enthalten jedoch einige Mängel. Die größte von ihm verwandte As-Menge beträgt 0,01 g. Das Einleiten von H_2S in siedend heiße Lösungen von $AsCl_3$ kann leicht zu Verlusten von As führen, wie Piloty und Stock[9] gezeigt haben, und daß Köhler diese nicht bemerkt hat, liegt wohl an der geringen Menge des von ihm verwandten As. Auch hat er nur dreiwertiges As verwandt, während bei der Analyse meist fünfwertiges in Betracht kommt. Bei meinen Versuchen verwandte ich drei- und fünfwertiges Antimon, sowie drei- und fünfwertiges Arsen in 25 % HCl. Die Lösungen wurden bei Zimmertemperatur mit H_2S gesättigt. Bemerkenswert ist, daß sich fünfwertiges As in schwach saurer Lösung erst beim wiederholten Behandeln mit H_2S in der Wärme quantitativ abscheidet, in konzentrierter HCl dagegen in der Kälte ebenso leicht wie dreiwertiges As fällen läßt, wie auch schon Neher[16] beobachtet hat.

Zur Entscheidung der Frage, ob Antimon von dem Arsen-Niederschlage mitgerissen wird, wurden genau bekannte Mengen Sb neben ungefähr bekannten Mengen As angewandt, As gefällt, mit 25 % mit H_2S gesättigter HCl gewaschen, und im Filtrat nach dem Abstumpfen der Säure mit NH_3 das Antimon mit H_2S gefällt und als SbO_2 bestimmt.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate meiner Versuche, die so angeordnet wurden, daß sowohl größere wie kleinere Mengen Sb neben reichlichen Mengen As vorhanden waren.

	Sb angewandt	As angewandt	St gefunden	Differenz
	g	g	g	g
	3 wertiges Sb und 3 wertiges As			
1	0,0103	0,1	0,0099	0,0004
2	0,0103	0,1	0,0099	0,0004
3	0,2032	0,2	0,2032	—
4	0,2032	0,2	0,2025	0,0007
	5 wertiges Sb und 3 wertiges As			
1	0,0107	0,1	0,0101	0,0006
2	0,0107	0,1	0,0104	0,0003
3	0,1730	0,2	0,1727	0,0003
4	0,1730	0,2	0,1726	0,0004
	3 wertiges Sb und 5 wertiges As			
1	0,0104	0,1	0,0105	+ 0,0001
2	0,0104	0,1	0,0103	0,0001
3	0,2032	0,2	0,2020	0,0012
4	0,2032	0,2	0,2022	0,0010
	5 wertiges Sb und 5 wertiges As			
1	0,0107	0,1	0,0104	0,0003
2	0,0107	0,1	0,0107	
3	0,1730	0,2	0,1731	+ 0,0001
4	0,1730	0,2	0,1724	0,0006

Die Versuche zeigen, daß sich As von Sb auf diesem Wege gut trennen läßt. Das angewandte Flüssigkeitsvolum betrug 100 ccm, absichtlich so gering, da die ersten Versuche bereits gezeigt hatten, daß das Arsensulfid selbst bei dieser geringen Verdünnung frei von Antimon abgeschieden wird.

Trennung des Arsens von Zinn.

Der Gedanke liegt nahe, die eben beschriebene Methodé auch zur Trennung von As und Sn zu verwenden, da sich

ja Zinnsulfid noch leichter als Antimonsulfid in HCl löst. Neher[16], der diese Methode für die Trennung von As und Bi benutzt hat, glaubt jedoch auf Grund einiger qualitativer Versuche vermuten zu können, daß sich bei der Fällung des As eine in HCl unlösliche zinnhaltige Verbindung mit abscheidet. Nach den von Olivier[17] sowie von Pattinson[18] ausgeführten Versuchen soll jedoch die Trennung auf diesem Wege ganz glatt von statten gehen.

Meine Versuche habe ich in derselben Weise wie bei der Trennung des As von Sb ausgeführt. Das Zinn wurde im Filtrat vom Arsensulfid als Sulfid gefällt und als SnO_2 gewogen. Die Fällung geschah bei den Versuchen 1, 3, 5 und 7 der folgenden Tabelle in 25 %, bei 2, 4, 6 und 8 in 30 % HCl. Das Flüssigkeitsvolum betrug bei 1, 3, 5, 7 100 ccm, bei 2, 4, 6, 8 200 ccm. Da das Zinn wohl meist in der vierwertigen Form vorliegt, so wurden die Versuche nur mit $SnCl_4$ ausgeführt, und zwar derart, daß Zinn und Arsen in möglichst verschiedenen Mengenverhältnissen vorhanden waren.

3 wertiges As und 4 wertiges Sn

	Sn angewandt	As angewandt	Sn gefunden	Differenz
	g	g	g	g
1	0,0100	0,01	0,0086	0,0014
2	0,0100	0,01	0,0082	0,0018
3	0,0100	0,1	0,0956	0,0044
4	0,0100	0,1	0,0034	0,0066
5	0,2046	0,2	0,1600	0,0446
6	0,2046	0,2	0,1601	0,0445
7	0,2052	0,01	0,2031	0,0021
8	0,2052	0,01	0,2025	0,0027

5 wertiges As und 4 wertiges Sn

	g	g	g	g
1	0,0100	0,01	0,0080	0,0020
2	0,0100	0,01	0,0084	0,0016
3	0,0100	0,1	0,0032	0,0068
4	0,0100	0,1	0,0033	0,0067
5	0,2046	0,2	0,1614	0,0432
6	0,2046	0,2	0,1607	0,0439
7	0,2052	0,01	0,2035	0,0022
8	0,2052	0,01	0,2030	0,0022

Man sieht, daß sich auf diesem Wege eine Trennung nicht erzielen läßt, da ein großer Teil des Zinns in den Arsensulfidniederschlag übergeht. Die Menge des mitgefällten Sn ist abhängig von der Menge des vorhandenen As und beträgt innerhalb der Versuchsfehler $^1/_5$ desselben, abgesehen von den Versuchen 3 und 4, bei denen das angewandte Sn zu gering ist. Die Konstanz dieses Wertes ließ auf eine Verbindung schließen. Zur Ermittelung ihrer Zusammensetzung wurde in den bei den Versuchen 5 und 6 der beiden Tabellen erhaltenen Niederschlägen der Arsen-, Zinn- und Schwefelgehalt festgestellt. Es ergab sich bei dreiwertigem Arsen eine Zusammensetzung von:

	As	Sn	S	Atomverhältnis As: Sn: S
1	51,41 %	10,19 %	38,40 %	8: 1: 14
2	51,36 %	10,17 %	38,42 %	8: 1: 14

bei fünfwertigem Arsen:

	As	Sn	S	Atomverhältnis As: Sn: S
1	42,14 %	8,35 %	49,45 %	8: 1: 22
2	42,18 %	8,37 %	49,40 %	8: 1: 22

Dies entspricht den Zusammensetzungen 4 $As_2S_3SnS_2$ resp.: 4 $As_2S_5SnS_2$. Der Niederschlag ist mithin ein Zinnsulfoarsenit resp. Arseniat. Er ist in HCl unlöslich und

unterscheidet sich schon durch sein Aussehen von Arsensulfid. Er ist feinkörniger und nicht so leicht wie reines Arsensulfid zu filtrieren. Er setzt sich erst bei längerem Erwärmen auf ca. 50° zu Boden. Das Entstehen dieser in Salzsäure unlöslichen Verbindung macht eine Trennung durch H_2S unmöglich, auch bei doppelter Fällung des Arsensulfids. Versuche 3 und 4 zeigen, daß selbst bei geringem Zinngehalt fast alles in den As-Niederschlag übergeht.

Trennung von Zinn und Arsen durch Oxalsäure.

Wie eine größere Konzentration an HCl, so verhindert auch eine solche an $(COOH)_2$ die Fällung des Sn durch H_2S vollständig, während sie auf As ohne Einfluß ist. Während jedoch die Wirkung der HCl auf der großen Konzentration an H-Ionen beruht, ist die Wirkung der Oxalsäure dem Entstehen einer komplexen Zinnverbindung zuzuschreiben.[14] Diesen Umstand benutzte Clarke[19 20] zur Trennung des Sn von As und Sb. G. C. Wittgenstein[20] ließ diese Methode durch A. B. Clarke jr. nachprüfen und fand, daß sie vollständig unbrauchbar sei. Einerseits soll das aus oxalsaurer Lösung gefällte Arsensulfid stets Zinn mitreißen, andrerseits soll sich As aus oxalsaurer Lösung durch H_2S nicht vollständig ausfällen lassen. Doch ist die Methode seitdem von manchen anderen Forschern zur qualitativen wie quantitativen Trennung empfohlen worden: Rawson[21], Dinam[22].

Eingehende Untersuchungen hat Lesser[14] hierüber angestellt. Er kommt zu folgendem Resultat: Die Menge der anzuwendenden Oxalsäure muß ca. 40 mal so groß sein

wie die des in Lösung zu haltenden Zinns. Das Arsensulfid reißt zwar bei der ersten Fällung stets etwas Sn mit. Durch Auflösen des zuerst gefällten Niederschlages und Wiederholung der Trennung erreicht man jedoch eine vollständige Scheidung. Dies erschien mir von vornherein sehr unwahrscheinlich, da sich bei der Trennung durch konzentrierte HCl das Vorhandensein einer Verbindung von Arsensulfid mit Zinnsulfid gezeigt hatte. Diese Vermutung wurde durch die ausgeführten Versuche vollauf bestätigt.

Es wurde eine Hauptlösung von $SnCl_4$ in 5 % HCl angewandt, die jedoch so konzentriert war, daß in die zu fällende Lösung nur wenig HCl kam. Die nach Lesser erforderliche 40fache Menge Oxalsäure erwies sich als ausreichend, um Sn für sich in Lösung zu halten. Bei Lösungen von H_3AsO_4 konnte unter gleichen Bedingungen die quantitative Fällung des As festgestellt werden. Doch ist hier wie bei allen das As in fünfwertiger Form enthaltenden schwach sauren Lösungen längeres Einleiten von H_2S in der Wärme erforderlich. Hierauf ist wohl der Umstand zurückzuführen, daß A. B. Clarke jr. mit dieser Methode so schlechte Resultate erhielt.

Folgende quantitativen Versuche wurden ausgeführt: Lösungen, die vierwertiges Sn und fünfwertiges As enthielten, wurden mit der an Sn 40fachen Menge Oxalsäure versetzt und bei einem Flüssigkeitsquantum von 200—300 ccm mit H_2S gesättigt, nachdem sie zum Sieden erhitzt waren. Das Filtrat wurde nochmals heiß mit H_2S behandelt und ein noch entstehender Niederschlag zum ersten gegeben. Das zinnhaltige Filtrat prüfte ich folgendermaßen auf etwa noch vorhandenes As: Nach dem Uebersättigen mit NH_3,

Zusatz von $(NH_4)_2S$ und Ansäuern mit CH_3COOH wurde der Sulfidniederschlag in $HCl + KClO_3$ gelöst und mittels der Destillationsmethode auf As geprüft. Dieses konnte jedoch in keinem Falle nachgewiesen werden.

Den Arsensulfidniederschlag löste ich in $HCl + KClO_3$ und bestimmte nach dem Abdestillieren des As das Sn im Rückstand in bekannter Weise als SnO_2.

	Sn angewandt	As angewandt	Sn-Gehalt des As-Niederschlages
	g	g	g
1	0,05	0,1	0,0143
2	0,05	0,1	0,0168
3	0,1	0,1	0,0187
4	0,1	0,1	0,0195
5	0,2	0,2	0,0402
6	0,2	0,2	0,0410

Die Versuche zeigen, daß das Arsensulfid $^1/_5$ des Arsens an Zinn enthält, einem Atom-Verhältnis von Sn : As = 1 : 8 entsprechend. Dies stimmt mit dem überein, was bei der Fällung des As aus der stark salzsauren Lösung konstatiert werden konnte. Bei den Versuchen 1 und 2 ist die Lösung an Sn zu verdünnt, um alles As in diese Verbindung überzuführen. Diese Versuche beweisen jedoch, daß auch durch doppelte Fällung keine vollständige Trennung zu erreichen ist.

Trennung des Arsens von Zinn und Antimon durch Ausfällen als Magnesiumammoniumarsenat aus weinsaurer Lösung.

Die Fällung des As als $MgNH_4AsO_4$ zur Bestimmung desselben als $Mg_2As_2O_7$ oder $MgNH_4AsO_4\,^1/_2\,H_2O$ ist be-

kannt. Zur Trennung von Sn und Sb mit Zusatz von Weinsäure wird sie von Rose-Finkener[23] angegeben. Später hat sie Hampe[24] empfohlen. Diese Methode hat jedoch einen kleinen Mangel, nämlich die allerdings nur geringe Löslichkeit des $MgNH_4AsO_4$ in der ammoniakalischen mit C_2H_5OH versetzten Lösung. Fresenius schlägt daher eine Korrektion vor, und zwar soll in 30 ccm der Fällflüssigkeit 1 mg As gelöst bleiben. Nach Ducru[25] ist diese Korrektion zu gering, nach Virgili[26] zu hoch, der eine Korrektion von 0,0012 g auf 100 ccm Flüssigkeit empfiehlt. Mit meinen Versuchen stimmt diese letztere am besten überein.

Zunächst war festzustellen, welche Weinsäuremenge erforderlich ist, um Sn und Sb bei der Behandlung mit NH_3, Magnesiamischung und Alkohol in Lösung zu halten. Bei 0,3 g als $SnCl_4$ gelösten Zinns waren 6—7 g, also die 20—30fache Menge erforderlich, bei $SbCl_5$ erwies sich die 10—12fache Menge als ausreichend. Gemischte Lösungen von $SnCl_4$ und $SbCl_5$, enthaltend 0,3 g Sn und 0,3 g Sb, die mit 12 g Weinsäure versetzt waren, blieben beim Uebersättigen mit NH_3-Zusatz von $MgNH_4Cl_3$ und $^1/_4$ des Volums Alkohol nach 48stündigem Stehen vollkommen klar.

Andrerseits mußte geprüft werden, ob die große Menge des weinsauren Salzes von Einfluß auf die Löslichkeit des $MgNH_4AsO_4$ ist. Es wurden daher Lösungen von H_3AsO_4, enthaltend 0,3 g As, mit 12 g Weinsäure versetzt und wie oben angegeben zur Arsenfällung behandelt. Das Flüssigkeitsvolum betrug 80—90 ccm. Die nach 48stündigem Stehen abfiltrierte Flüssigkeit enthielt nur Spuren As. Nachdem so die qualitative Prüfung die Möglichkeit einer Trennung erwiesen hatte, wurden quantitative Versuche ausgeführt.

Gemischte Lösungen von $SnCl_4$, $SbCl_5$ und H_3AsO_4 wurden wie oben angegeben zur Fällung des As behandelt, und zwar betrug der NH_3-Gehalt bei den Versuchen 1, 3 und 5 der folgenden Tabelle 2 %, bei 2, 4 und 6 5 %, wie man sieht, ohne das Resultat zu verändern. Das Gesamtvolum der Flüssigkeit faßte 100 ccm, wovon 20 ccm auf den zugesetzten Alkohol entfielen. Der nach 48 stündigem Stehen filtrierte Niederschlag wurde in HCl gelöst und, wie vorher beschrieben, alles As abdestilliert. Im Rückstand wurde das eventuell vorhandene Sn und Sb gefällt, doch erwiesen sich die erhaltenen Niederschläge als unbestimmbar klein.

Das Filtrat vom $MgNH_3AsO_4$ wurde nach dem Ansäuern mit H_2S gefällt, der Niederschlag in $HCl + KClO_3$ gelöst, und das abdestillierte As schließlich als As_2S_3 auf gewogenem Filter bestimmt.

	Sn angewandt	Sb angewandt	As angewandt	Sn Gehalt des Niederschlag.	Sb Gehalt d. Niederschlag.	In Lösung gebliebenes As.
	g	g	g			g
1	0,3	0,3	0,05	Spur	Spur	0,0006
2	0,3	0,3	0,05	„	„	0,0005
3	0,3	0,3	0,15	„	„	0,0008
4	0,3	0,3	0,15	„	„	0,0012
5	0,3	0,3	0,3	„	„	0,0006
6	0,3	0,3	0,3	„	„	0,0008

Abgesehen von den unbestimmbar kleinen Mengen Sn und Sb, die der Niederschlag mitreißt, und der geringen Löslichkeit des As-Salzes gibt diese Methode gute Resultate; da das Flüssigkeitsvolum 100 ccm betrug, so ist die von Fresenius vorgeschlagene Korrektion von 1 mg auf 30 ccm bei der angegebenen Behandlungsweise zu hoch.

Die Methode hat nur den Nachteil, daß die quantitative

Abscheidung des kristallinischen $MgNH_4AsO_4$, die zur Bestimmung des As noch wiederholt werden muß, so lange dauert (vgl. Rose-Finkener[23]).

Trennung des As von Sb und Sn durch Behandeln der Sulfide mit Ammoniumkarbonat und Ammoniak.

In vielen analytischen Lehrbüchern findet sich die Vorschrift, As von Sb und Sn durch Behandeln der gemischten Sulfide mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat zu trennen, in der sich As_2S_3 und As_2S_5 auflösen sollen. Nach de Konnigh-Meinecke geht hierbei folgender Vorgang vor sich:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsO_3 + (NH_4)_3AsS_3 + 3CO_2.$$

Zur Auflösung des Arsensulfids wurde zunächst eine kalt gesättigte Lösung von Ammoniumhydrokarbonat verwandt. In dieser löst sich jedoch Arsensulfid nur in sehr kleinen Mengen. Darauf wurden wachsende Mengen NH_3 der Hydrokarbonatlösung zugesetzt, und es wurde eine hinreichende Auflösungsgeschwindigkeit erzielt, wenn zu der gesättigten Lösung der vierte Teil 10% NH_3 gesetzt war. SnS_2 löste sich hierin überhaupt nicht, Sb_2S_3 und Sb_2S_5 sehr wenig. Darauf behandelte ich die gemischten Sulfide mit dieser Flüssigkeit, indem ich den Niederschlag eine Stunde mit einem Ueberschuß der Lösungsflüssigkeit digerierte. Hierbei blieb jedoch mehr Arsensulfid zurück als in Lösung ging. Die angegebene Flüssigkeit hatte also wohl reines Arsensulfid mit hinreichender Schnelligkeit auflösen, dem gemischten Niederschlag aber trotz des langen Digerierens nur einen Teil entziehen können. Selbst als der Hydro-

karbonatlösung die Hälfte 10 % NH_3 zugesetzt war, zeigte der Rückstand noch erhebliche Mengen Arsensulfid. Andrerseits hatte dieses Lösungsmittel bereits so erhebliche Mengen Antimonsulfid aufgelöst, daß auf den Zusatz noch größerer Mengen NH_3 verzichtet wurde. Es versteht sich von selbst, daß die Sulfide bei der Behandlung mit NH_3 frei von H_2S waren.

Diese qualitativen Versuche zeigten zur Genüge die Wertlosigkeit dieser Methode, so daß auf die Ausführung quantitativer Untersuchungen verzichtet wurde.

Von den untersuchten Methoden kommen für die analytische Trennung des Arsens von Zinn und Antimon also in Betracht: Das Abdestillieren des As als $AsCl_3$, wobei durch Zusatz von KCl Verluste von $SbCl_3$ und $SnCl_4$ verhindert werden können, und die Ausfällung des As als $MgNH_4AsO_4$ nach reichlichem Zusatz von Weinsäure, die allerdings viel Zeit beansprucht.

Arsen und Antimon trennt man sehr leicht und genau durch Fällen mit H_2S in kalter 25 % HCl. Arsen und Zinn können durch Fällen mit H_2S in stark salzsaurer oder oxalsaurer Lösung nicht getrennt werden. Die Trennung durch Behandeln der Sulfide mit Ammoniumkarbonat und Ammoniak kommt nicht in Betracht.

Trennung von Zinn und Antimon durch Eisen in salzsaurer Lösung.

Die Methode, Zinn und Antimon durch Ausfällung metallischen Antimons aus salzsaurer Lösung mittels Eisen

zu trennen, ist von Tookey[27] vorgeschlagen worden. Sie ist darum besonders zu empfehlen, weil die Bequemlichkeit der Ausführung im Gegensatz zu den meisten anderen Methoden von dem Mengenverhältnis von Zinn und Antimon fast ganz unabhängig ist. Durch sehr zahlreiche Versuche wurde festgestellt, daß folgende Bedingungen bei der Ausführung einzuhalten sind:

Die Flüssigkeit wird zweckmäßig nahe am Sieden gehalten. Häufiges Durchrühren beschleunigt die Ausfällung, die bei nicht zu großem Flüssigkeitsquantum stets in 20 Minuten beendet ist. Es ist ein Ueberschuß von Eisen erforderlich, und auch während des Filtrierens muß das gefällte Sb mit etwas Eisen gemischt sein, da sonst durch Vermittlung des Luftsauerstoffs das fein verteilte Antimon leicht wieder gelöst wird. Ueberhaupt ist es zweckmäßig, möglichst schnell zu filtrieren, was bei der leichten Filtrierbarkeit des metallischen Sb keine Schwierigkeiten bietet. Das Eisen muß selbstverständlich absolut rein sein und wird am besten als grobes Pulver angewandt. Die HCl-Konzentration darf während der Trennung nicht unter 2 % sinken, da sonst eine Mitfällung von Sn zu befürchten ist. Dabei muß der Verbrauch an HCl durch das zugesetzte Eisen berücksichtigt werden. Man verwendet daher besser höhere Salzsäure-Konzentrationen.

Liegen Zinn und Antimon als Sulfide vor, so löst man sie bei gelinder Wärme im HCl und $KClO_3$ und trennt nach dem Wegkochen des Cl durch Eisen. Bei der in der Praxis häufig vorkommenden Analyse von Weißmetallen liefert das Ueberführen der Metalle in die Chloride durch trockenes Cl und Auffangen der leicht flüchtigen Chloride

von Sn und Sb in ca. 12 % HCl sofort eine zur Trennung durch Eisen geeignete Lösung. Zur weiteren Behandlung wird das mit Eisen gemischte Sb in HCl und $KClO_3$ gelöst und mit H_2S gefällt, worauf die Bestimmung nach einer der bekannten Methoden erfolgt.

In einer Anzahl von Versuchen wurde geprüft, ob Weinsäure, die Antimonlösungen zur Verhinderung basischer Abscheidungen häufig zugesetzt wird, die Ausfällung metallischen Sb beeinflußt. Salzsaure Lösungen von Brechweinstein wurden in der angegebenen Weise mit Eisen behandelt. Die Filtrate enthielten kein Antimon. Dies ist so zu erklären, daß durch Einwirkung der Salzsäure auf das im Brechweinstein enthaltene Radikal SbO zuerst $SbCl_3$ und damit Antimonionen gebildet werden. Denn Brechweinstein enthält das Antimon als Antimonylion, während die metallische Abscheidung durch Eisen das Vorhandensein von Antimonionen erfordert.

Um die Möglichkeit einer quantitativen Trennung von Zinn und Antimon durch Eisen zu zeigen, wurden gemischte Lösungen von $SnCl_4$ und $SbCl_3$ mit bekanntem Sn-Gehalt der Trennung unterworfen, und das in Lösung verbliebene Zinn bestimmt.

	Sn angewandt	Sb angewandt	Sn gefunden	Differenz
	g	g	g	g
1	0,4343	0,1	0,4336	0,0007
2	0,4343	0,2	0,4337	0,0006
3	0,4343	0,3	0,4337	0,0006
4	0,4343	0,4	0,4338	0,0005
5	0,8686	0,1	0,8684	0,0002
6	0,8686	0,2	0,8687	0,0001
7	0,8686	0,3	0,8681	0,0005
8	0,8686	0,4	0,8685	0,0001

Es war noch zu prüfen, ob bei der Ausfällung des Sb durch Fe eine Entwicklung von SbH_3 stattfindet, wie es bei der Fällung durch Zn der Fall ist.

Ich behandelte daher stark salzsaure Lösungen von $SbCl_3$ mit fein verteiltem Fe siedend, um eine intensive H-Entwicklung zu erzielen. Der Wasserstoff wurde durch drei mit $AgNO_3$-Lösung gefüllte Vorlagen geleitet. SbH_3 fällt hierbei Ag_3Sb. Es entstand ein minimaler Niederschlag. Die aus einer großen Anzahl derartiger Versuche gesammelte Substanz, sowie die Filtrate wurden auf Sb untersucht, das sie jedoch nicht enthielten. Der erhaltene minimale schwarze Niederschlag wurde als Ag_2S ermittelt und war durch die Unreinheit des angewandten Eisens entstanden.

Die Trennung durch Fe kann mithin als völlig exakt angesehen werden.

Trennung von Sn und Sb durch Fällen des Sb als Natriumantimonat.

Eine vielfach empfohlene Trennungsmethode beruht auf der leichten Löslichkeit des Natriumstannats und der Unlöslichkeit des Dinatriumpyroantimonats. Die Ueberführung von Zinn und Antimon in diese Verbindungen geschieht entweder durch Schmelzen mit NaOH eventuell unter Zusatz von Oxydationsmitteln oder nach Hampe[24] folgendermaßen: „Die gemischten Sulfide löst man in frisch bereiteter Na_2S-Lösung und setzt so lange kleine Portionen Na_2O_2 hinzu, bis beim erneuten Zusatz Sauerstoff unter Aufschäumen entweicht. Nach dem Aufkochen setzt man $^1/_3$ des Volums an Alkohol hinzu und läßt 24 Stunden stehen.“

Zur Ermittlung der Löslichkeit des $Na_2H_2Sb_2O_7$ in der Fällflüssigkeit wurden Sb_2S_3 und Sb_2S_5 in der oben angegebenen Weise behandelt. Beim Zusatz von Na_2O_2 trat jedoch sofort O-Entwicklung ein. Um das Ende der Oxydation zu erkennen, wurden daher von Zeit zu Zeit Tüpfelproben zu einer amoniakalischen Ag-Lösung gesetzt, die bei vollständiger Oxydation keine Fällung von Ag_2S mehr ergibt. Es ist wichtig, hierauf zu achten, da sonst die Abscheidung des Sb-Salzes nicht vollständig ist. Man tut daher gut, beim Lösen der Sulfide keinen großen Ueberschuß an Na_2S anzuwenden. Bei Einhaltung der angegebenen Vorschriften scheidet sich das Na-Antimonat kristallinisch ab, und das Filtrat enthält nur Spuren Sb. SnS_2 in derselben Weise behandelt, ergibt keinen Niederschlag.

Zur quantitativen Prüfung wurden gemischte Lösungen von $SnCl_4$ und $SbCl_3$ resp. $SbCl_5$ mit H_2S gefällt und die Sulfide wie angegeben behandelt. Der Niederschlag wurde auf etwa mitgerissenes Sn, das Filtrat auf etwa vorhandenes Sb geprüft, wobei die Trennung des Sn vom Sb nach der vorher behandelten Methode mittels Eisen in salzsaurer Lösung ausgeführt wurde. Das Flüssigkeitsvolum bei der Ausfällung des Sb betrug 25—30 ccm. Bei den Versuchen wurden wachsende Mengen Sb neben gleichen Mengen Sn angewandt. Die Versuche 1, 3, 5 enthielten Sb als Sb_2S_3, 2, 4, 6 als Sb_2S_5.

	Sn angewandt	Sb angewandt	In Lösung gebliebenes Sb	Im Niederschlag enthaltenes Sn
	g	g	nicht bestimmbare Spur	nicht nachweisbar
1	0,3	0,05		
2	0,3	0,1	„	„

	Sn angewandt g	Sb angewandt g	In Lösung gebliebenes Sb nicht bestimmbare Spur	Im Niederschlag enthaltenes Sn nicht nachweisbar
3	0,3	0,15		
4	0,3	0,2	„	„
5	0,3	0,25	„	„
6	0,3	0,3	„	„

Es ist also eine exakte Trennung von Zinn und Antimon auf diesem Wege möglich.

Trennung von Zinn und Antimon durch Oxalsäure.

Entsprechend der vorher behandelten Trennung des Zinns und Arsens durch Oxalsäure, beruhend auf der Bildung einer komplexen Zinnverbindung, die durch H_2S nicht gefällt wird, wird diese Methode von Clarke[19 20] auch für die Trennung von Zinn und Antimon empfohlen. Merkwürdig ist, daß Clarke für die Trennung von Sn und Sb eine doppelte Fällung empfiehlt, von Arsensulfid aber behauptet, daß sich dieses bei der ersten Fällung stets zinnfrei abscheidet. Dagegen wurde nachgewiesen, daß Arsensulfid gerade mit Zinnsulfid eine in Oxalsäure unlösliche Verbindung bildet. Für die Trennung des Antimons vom Zinn versprach dieser Weg bessere Resultate. Nach Ratner[28] kann man die doppelte Fällung umgehen, wenn man für ausreichende Verdünnung sorgt, bei 0,5 g Sn soll das Volum 600—700 ccm betragen. Rössing[29] hat die Methode dahin abgeändert, daß er die gemischten Sulfosalzlösungen mit Oxalsäure ansäuert und in die siedende Flüssigkeit H_2S einleitet. Er findet jedoch, daß auch hierbei eine doppelte Fällung nötig ist. F. Henz[30] will nun durch Abänderung der Rössingschen

Methode, indem er die Sulfolösung vor dem Zusatz der Oxalsäure mit H_2O_2 oxydiert, eine vollständige Trennung durch einmalige Operation erzielen. Die Resultate Ratners kann er jedoch nicht bestätigen. In der Annahme jedoch, daß eine Trennung aus Chloridlösung, wie sie die ursprüngliche Form erlaubt, im Gange der Analyse wünschenswerter ist als solche aus Sulfolösung, wurde die Prüfung dieser Methode in der von Clarke angegebenen und von Lesser[14] untersuchten Form vorgenommen.

Es wurde ein Volum von 200 ccm und die an Sn 50fache Menge Oxalsäure verwandt. Die Fällung geschah ebenso, wie sie bei der Trennung von Sn und As angegeben ist. Das Filtrat wurde auf Sb geprüft auf dem Wege, den Clarke zur Bestimmung des Zinns nach erfolgter Trennung angibt: Der nach dem Uebersättigen mit NH_3-Zusatz von $(NH_4)_2S$ und Ansäuern mit CH_3COOH erhaltene Niederschlag wurde in $HCl + KClO_3$ gelöst und mit Fe behandelt. Es war in keinem Falle Antimon vorhanden. Das in dem Antimonsulfidniederschlag enthaltene Zinn wurde nach der Trennung mit Eisen in bekannter Weise als SnO_2 bestimmt. Bei den Versuchen wurden die Mengenverhältnisse von Antimon und Zinn möglichst verschieden gewählt.

	Sn angewandt	Sb angewandt	Sn Gehalt des Sb Niederschlages
	g	g	g
1	0,05	0,05	0,0006
2	0,05	0,15	0,0009
3	0,05	0,3	0,0017
4	0,15	0,05	0,0009
5	0,15	0,15	0,0018
6	0,15	0,3	0,0027
7	0,3	0,05	0,0022
8	0,3	0,15	0,0052
9	0,3	0,3	0,0065

Die bei den letzten Versuchen mitgerissenen Sn-Mengen sind schon erheblich, doch zeigen die ersten Versuche, bei denen die Sn-Konzentration gering ist, daß sich durch doppelte Fällung stets eine praktisch vollkommene Scheidung erzielen läßt.

Es soll nicht etwa bestritten werden, daß sich nach dem Verfahren von Henz die Trennung in einmaliger Operation selbst bei größeren Mengen Sn und Sb vollzieht. Doch mußte auf die Prüfung der mannigfachen Modifikationen dieser Methode verzichtet werden, besonders da in der Trennung durch Eisen eine hinsichtlich ihrer Genauigkeit von den Mengenverhältnissen der zu trennenden Stoffe ganz unabhängige und bequemer auszuführende Methode vorhanden ist.

Die 3 untersuchten Methoden zur Trennung von Zinn und Antimon geben einwandfreie Resultate. Die Trennung durch Oxalsäure muß bei einigermaßen erheblicher Konzentration an Sn und Sb doppelt ausgeführt werden. Die einfachste und sicherste der 3 Methoden ist jedenfalls die durch Eisen in salzsaurer Lösung bewirkte.

Titrimetrische Antimonbestimmungsmethoden.

Titration des aus Schwefelantimon entwickelten H_2S.

Sb_2S_3 und Sb_2S_5 lösen sich in HCl zu $SbCl_3$ unter Entwicklung von $3H_2S$; aus Sb_2S_5 werden hierbei 2S abgeschieden. Dies erklärt sich daraus, daß H_2S in der Wärme fünfwertiges Sb reduziert, vgl. Brauner.[13] Diesen Umstand benutzte Schneider[31] zur titrimetrischen Bestimmung des

Sb, indem er den in Wasser aufgefangenen H_2S mit I-Lösung titrierte, welche auf H_2S nach der Gleichung

$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

einwirkt. Das Verfahren ist dahin abgeändert worden, daß man den H_2S in überschüssiger titrierter I-Lösung auffängt, wobei er nach der angegebenen Gleichung reagiert und den Ueberschuß an I mit $Na_2S_2O_3$ zurückbestimmt. Aus der verbrauchten Menge I ergibt sich der Sb-Gehalt.

Der zu verwendende Apparat ist aus der Arbeit Schneiders zu ersehen. Bei den zur Prüfung dieser Methode angestellten Versuchen wurden jedoch zu niedrige Werte für Sb gefunden, wofür sich folgender Grund ergab: Löst man mit S gemischtes Sb_2S_3 oder Sb_2S_5 in HCl unter Erwärmen, so bemerkt man einen Rückstand, der sich durch seine dunkelrote Farbe nicht als reiner S erweist. Es ist vielmehr Schwefelantimon, das durch den beim Erwärmen geschmolzenen S derartig umhüllt wird, daß es der weiteren Einwirkung der HCl entzogen ist. Auch durch sehr langsames Erwärmen des Antimonsulfids mit HCl läßt sich die vollständige Auflösung desselben gewöhnlich nicht erreichen. Um ein Bild von der Größe des hierdurch entstehenden Fehlers zu geben, seien einige Versuche mitgeteilt, bei denen $SbCl_5$-Lösungen, die, um einen Cl-Gehalt des Niederschlages zu verhindern, mit Weinsäure versetzt waren, durch H_2S gefällt, und das Sb_2S_5 in der angegebenen Weise titriert wurde. Der nach der Zersetzung im Kölbchen verbliebene Rückstand, enthaltend das der Einwirkung der HCl entzogene Sb_2S_5 wurde mit HNO_3 oxydiert und als SbO_2 bestimmt.

	Sb angewandt	Durch Titration bestimmtes Sb	Als $Sb\,O_2$ bestimmtes Sb	Differenz
	g	g	g	g
1	0,0529	0,0530		+ 0,0001
2	0,0986	0,0951	0,0013	0,0022
3	0,1467	0,1420	0,0035	0,0012
4	0,2000	0,1949	0,0035	0,0016
5	0,2998	0,2910	0,0064	0,0024
6	0,4000	0,3865	0,0088	0,0047

Die letzte Vertikalkolumne gibt die Differenz der Summe des durch Titration und des als SbO_2 bestimmten Sb gegen das angewandte. Aber auch mit dem im Rückstand verbliebenen Antimon ergibt sich noch eine erhebliche Differenz, die sich auch noch zeigte, als zur Titration reines Sb_2S_3, erhalten durch Fällung einer $SbCl_3$-Lösung, verwandt wurde. Dieses löste sich vollkommen ohne Abscheidung in HCl, und die hierbei erhaltenen Resultate waren wesentlich günstiger wie die ersten.

	Sb angewandt	Sb gefunden	Differenz
	g	g	g
1	0,0940	0,0945	+ 0,0005
2	0,2820	0,2794	0,0026
3	0,3760	0,3740	0,0020
4	0,4700	0,4680	0,0020

Auch diese Resultate zeigen eine Differenz, die nicht allein durch Versuchsfehler hervorgerufen sein kann. Es ist möglich, daß ein kleiner Teil des übergehenden H_2S durch die in der Vorlage gelöste Luft oxydiert wird, oder, daß trotz des Zusatzes von Weinsäure das gefällte Sb_2S_3 chlorhaltig war. Immerhin gibt diese Methode bei kleinen Mengen Sb und Anwendung von Sb_2S_3 für manche Zwecke ausreichende Resultate. Liegt eine Lösung des fünfwertigen Sb

vor, so wird sie vor der H_2S-Fällung zu reduzieren sein, was leicht durch Zusatz von KI und Reduktion des ausgeschiedenen I durch tropfenweisen Zusatz von SO_2-Lösung bis zur Entfärbung geschehen kann.

Titration des dreiwertigen Antimons durch $KBrO_3$.

Die sich in salzsaurer Lösung vollziehende Oxydation des dreiwertigen Sb zu fünfwertigem durch $KBrO_3$ nach der Gleichung

$$3SbCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = 3SbCl_5 + 3H_2O + KBr$$

ist von Györy[32] zur Sb-Bestimmung empfohlen worden. Nissenson und Siedler[33] haben diese Methode zur Sb-Bestimmung im Hartblei benutzt und sehr gute Resultate mit ihr erhalten. In neuester Zeit ist die Bromatmethode von Schmidt[34] geprüft worden, ebenfalls mit günstigem Erfolg.

Nissenson und Siedler verwandten Indigo als Indikator, der einen deutlichen Umschlag von blau zu gelb liefert.

Nach der oben angegebenen Gleichung zeigen 2,7852 g $KBrO_3$ 6 g Sb an. Durch Auflösen von 2,7852 g des käuflichen $KBrO_3$ im Liter wurde die Titerflüssigkeit hergestellt, deren Gehalt in der Weise kontrolliert wurde, daß eine schwefelsaure KI-Lösung mit ihr oxydiert und das abgeschiedene I mit $Na_2S_2O_3$ bestimmt wurde. Diese Kontrolle zeigte, daß das verwandte $KBrO_3$ rein war. 1 ccm dieser Lösung zeigt also 6,0 mg $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ an. Da sich das von Nissenson und Siedler vorgeschlagene Indigo bewährte, wurde es bei sämtlichen Titrationen verwandt. Zur Herstellung einer $SbCl_3$-Lösung wurde reinstes Sb in $HCl + KClO_3$ gelöst mit KI und SO_2 reduziert und das

aus dieser reduzierten Lösung mit H_2S gefällte Sb_2S_3 in HCl gelöst.

	Sb angewandt g	Sb gefunden g	Differenz g
1	0,0940	0,0940	
2	0,1880	0,1878	0,0002
3	0,2820	0,2814	0,0006
4	0,3760	0,3750	0,0010
5	0,4700	0,4692	0,0008
6	0,5640	0,5628	0,0012

Die Dissoziation von Sb_2O_5 in Sb_2O_4 und O.

Nach Geuther[35] entsteht beim Erhitzen von Sb_2O_5 Hydrat auf 275° Sb_2O_5, das sich bei 300° in Sb_2O_4 und O zu spalten beginnt. Nach Daubrawa[36] liegt diese Temperatur etwas über 300°. Baubigny[37] versuchte den Gang der Dissoziation festzustellen, indem er das Hydrat auf steigende Temperatur erhitzte. Aus dem konstant bleibenden Gewicht schloß er, daß sich bei 357° Sb_2O_5 bildet, das bei 800° vollständig in Sb_2O_4 und O gespalten ist.

Schwierigkeiten bot die Darstellung von Sb_2O_5. Nach übereinstimmenden Literaturangaben (vergl. Gmelin-Krauts und Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie) soll beim Behandeln von Sb mit HNO_3 ein Hydrat des Sb_2O_5 entstehen. Allerdings soll vollständige Oxydation erst beim wiederholten Abdampfen mit rauchender HNO_3 erreicht werden. Es wurde daher reinstes Sb („Kahlbaum") mit HNO_3 1,4 S.G. oxydiert und wiederholt mit rauchender HNO_3 behandelt. Zur Zerstörung etwa vorhandenen Nitrats wurde mit H_2O aufgenommen und die Substanz schließlich bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Unter-

suchung der Verbindung geschah auf folgende Weise: Um festzustellen, welche Zusammensetzung der geglühten Substanz zukommt, wurden gewogene Mengen Sb in der angegebenen Weise behandelt und auf einem kleinen Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht, die nach kurzem, 1 Minute langem Glühen stets erreicht war. Es ergaben:

1. 0,4714 g Sb = 0,5945 g geglühte Substanz
2. 0,5337 „ „ = 0,6729 „ „ „

Hieraus berechnet sich das Verhältnis der geglühten Substanz zum angewandten Sb

= 151,6 resp. 151,55 : 120,2

In der Verbindung SbO_2 ist das Verhältnis

SbO_2 : Sb = 152,2 : 120,2

ein innerhalb der Versuchsfehler identischer Wert. Darauf wurde die bei 150° getrocknete Substanz durch Glühen auf ihren Gehalt an Wasser und SbO_2 untersucht.

Es ergaben:

	Angewandte Substanz	Gewogenes Sb O_2	Gewogenes H_2O
	g	g	g
1	0,2289	0,2163	0,0126
		= 94,5 %	= 5,50 %
2	0,2846	0,2689	0,0156
		= 94,48 %	= 5,49 %

Es zeigte sich die überraschende Tatsache, daß die Zusammensetzung der Verbindung mit ihrem Gehalt an SbO_2 und H_2O erschöpft war. Sie konnte also nur ein Hydrat des SbO_2 sein. Aus der Verbindung $2SbO_2H_2O$ berechnet sich eine Zusammensetzung von 94,48 % SbO_2 und 5,52 % H_2O, ein mit der erhaltenen Verbindung identischer Wert.

Ihre Oxydationsstufe wurde jedoch noch auf andere Weise bestimmt. Bekanntlich macht mehr als dreiwertiges Sb in salzsaurer Lösung aus KI Jod frei, entsprechend seiner

Reduktion zu $SbCl_3$. Die höheren Chloride können daher durch Bestimmung des aus KI entbundenen I bestimmt werden. Nach v. Knorre[40] ist diese Bestimmung nur einwandfrei, wenn das abgeschiedene I abdestilliert wird. Andernfalls soll das Gleichgewicht

$$SbCl_5 + 2HJ \rightleftarrows SbCl_3 + 2HCl + J_2$$

nicht vollständig im Sinne der Gleichung von rechts nach links verlaufen.

v. Knorre hat das KI nur in der Kälte zugesetzt. Ich fand jedoch, daß sich das Gleichgewicht praktisch vollständig einstellt, wenn man das KI zu der siedenden Lösung setzt, natürlich so, daß hierbei etwa entweichendes I aufgefangen wird. In dieser Weise wurden in der Folge sämtliche Bestimmungen der Oxydationsstufe des Sb ausgeführt. Für die erwähnte Substanz wurden folgende Werte erhalten. Es schieden ab:

0,5000 g Substanz = 0,3951 g I
0,5000 „ „ = 0,3950 „ „

Berechnet man hieraus nach der Gleichung

$$2SbO_2 + 2HI + 6HCl = 2SbCl_3 + 4H_2O + I_2$$

das angezeigte SbO_2, so ergibt es sich zu 94,7 %.

Auch durch Titration mittels I in Hydrokarbonatlösung konnte die Oxydationsstufe der Verbindung festgestellt werden. Die Substanz wurde durch längeres Kochen in Weinsäure gelöst und in bekannter Weise nach Mohr titriert. Es verbrauchten.

0,5062 g Substanz 0,3998 g I
0,5035 „ „ 0,3977 „ „

Nach der Gleichung

$$2SbO_2 + I_2 + H_2O = Sb_2O_5 + 2HI$$

folgt ein SbO_2-Gehalt von 94,65 %.

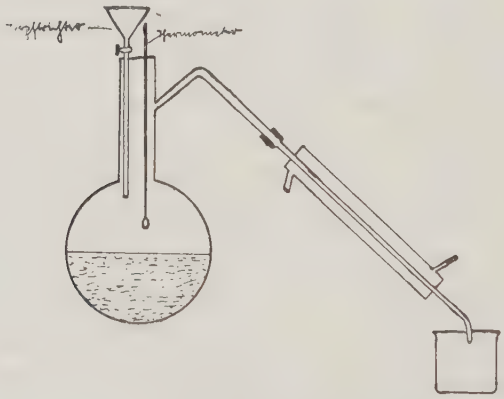
Die übereinstimmenden Resultate zeigen, daß bei der Oxydation des Sb mit HNO_3 nur ein Hydrat des SbO_2 entsteht. Die bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz hat die Zusammensetzung $2SbO_2H_2O$. Daß sie sich bei 150° an der Luft nicht weiter entwässern läßt, beweist, daß ihre H_2O-Tension bei dieser Temperatur geringer ist als die der atmosphärischen Luft. Die Verbindung ist durch Zersetzen ihrer Salze bereits erhalten worden.

Es wurde nun durch Zersetzen von $SbCl_5$ mit H_2O ein Sb_2O_5 zu erhalten gesucht. Die Zusammensetzung der mehrere Stunden bei 180° getrockneten Verbindung war: 84,22% Sb_2O_5, 15,78% H_2O. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 250° enthielt das Produkt 90,85% Sb_2O_5 und 9,15% H_2O. Es wurde darauf mehrere Stunden im O-Strom auf schwache Rotglut erwärmt. Die Substanz enthielt immer noch 1% H_2O, hatte aber bereits die Hälfte des über Sb_2O_4 vorhandenen O verloren. Der Sauerstoffdruck mußte also bei dieser Temperatur bereits über eine Atmosphäre betragen haben. Ein von der Firma C. A. F. Kahlbaum als „Antimonsäureanhydrid" bezogenes Präparat zeigte einen H_2O-Gehalt von 5%. Auf eine Anfrage bei genannter Firma erhielt ich die Antwort, die Firma könne ein wasserfreies Produkt ohne Verluste an O nicht herstellen. Es mußte daher auf wasserfreies Sb_2O_5 verzichtet werden, und die Versuche mit den erhaltenen wasserhaltigen Präparaten ausgeführt werden.

Eine merkwürdige Tatsache hatte sich bei der Untersuchung der hergestellten Präparate gezeigt. Das Sb_2O_5 mit 15,78% H_2O ergab beim kurzen, etwa 3 Minuten langen Glühen auf einem kleinen Gebläse einen Rückstand von

80,0 % einer Zusammensetzung von Sb_2O_4 entsprechend. Bei den Präparaten mit 9,15 % H_2O konnte jedoch erst durch sehr langes, etwa $^1/_2$ stündiges Glühen bis zur Gewichtskonstanz die Abgabe des Sauerstoffs erreicht werden. Wie sich auch später zeigte, kann dies nur einer katalytischen Wirkung des H_2O zugeschrieben werden.

Zur Messung des Sauerstoffdrucks wurde die Substanz auf einem Porzellanschiffchen in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr gebracht, das an ein Quecksilbermanometer angeschlossen war. Beistehende Figur diene zur Veranschaulichung des Apparates.



Mittels einer Luftpumpe konnte der Druck bis unter 1 mm herabgesetzt werden. Der geschlossene Teil des Rohres, in dem sich die Substanz befand, wurde auf eine Länge von ca. 20 cm mittels eines Heräus-Ofens elektrisch geheizt. In dem kälteren Teil des Rohres befand sich eine größere Menge P_2O_5, um das abgegebene H_2O zu absorbieren. Die Messung der Temperatur geschah durch ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement, dessen Lötstelle

sich neben dem geschlossenen Ende des Quarzrohres befand. Durch Verschieben derselben wurde festgestellt, daß die Temperatur im Innern des Heizkörpers auf eine längere Strecke konstant war.

Es wurden zunächst 6 g der Substanz mit 9,15 % H_2O eingelegt, deren Sauerstoffmenge ausreichte, den zur Verfügung stehenden Raum mit 2 Atmosphären zu füllen. Es wurden folgende Druckwerte erhalten:

318° 11 mm
350° 14,5 „
400° 25 „

Bis hierher hatte sich der Druck stets ziemlich schnell eingestellt. Als nun jedoch auf 450° erhitzt wurde, stieg der Druck ganz langsam im Laufe mehrerer Stunden auf 505 mm. Bei der Analyse der aus dem Ofen genommenen Substanz zeigte es sich, daß diese über $^1/_3$ des abgebbaren Sauerstoffs verloren hatte.

Eine Wiederholung des Versuchs mit neuer Substanz brachte dasselbe Resultat. In beiden Fällen wurde beobachtet, daß trotz ganz langsamen Zurückgehens der Temperatur der einmal abgegebene Sauerstoff nicht wieder aufgenommen wurde.

Es wurde nun das Präparat mit 15,78 % H_2O zur Messung verwandt. Dieses ergab folgende Werte:

190° 8 mm
300° 39 „

Diese Werte stellten sich ziemlich schnell ein. Als jedoch weiter auf 330° erhitzt wurde, begann sich dieselbe Erscheinung wie vorher zu zeigen. Der Druck stieg im Laufe eines Tages bis über 600 mm. Die Untersuchung der Substanz zeigte wiederum den großen Verlust an Sauer-

stoff. Auch hier konnte beim langsamen Zurückgehen der Temperatur keine Wiederaufnahme von Sauerstoff beobachtet werden.

Es wurde versucht, ob sich bei 450° schon eine vollständige Zerlegung in Sb_2O_4 und O erreichen ließe. 1,5 g des 9,15% H_2O enthaltenden Sb_2O_5, dessen Gehalt an angebbarem O nach den Dimensionen des Rohres höchstens einen Druck von 450—500 mm hätte verursachen können, wurde auf 450° erhitzt, so lange, bis sich keine Drucksteigerung mehr bemerkbar machte, was 2 Tage in Anspruch nahm. Es stellte sich jedoch nur ein Druck von 267 mm ein. Die Substanz hatte 50% ihres abgebbaren O verloren. Die Vermutung, daß sich eine in der Mitte zwischen Sb_2O_4 und Sb_2O_5 liegende Verbindung gebildet hätte, konnte jedoch nicht bestätigt werden, da trotz mehrfacher Wiederholung des Versuchs keine übereinstimmenden Resultate erhalten wurden. Doch zeigte es sich in allen Fällen, daß der abgegebene O nicht wieder aufgenommen wurde.

Hiernach wurden die Versuche abgebrochen, nachdem es sich nicht hatte erweisen lassen, daß der Prozeß

$$2Sb_2O_5 = 2Sb_2O_4 + O_2$$

auch reversibel zu verlaufen imstande ist, eine für die Berechnung des Gleichgewichts unerläßliche Bedingung.

Nach den Resultaten meiner Versuche kann ich nur vermuten, daß Sb_2O_5 eine instabile Verbindung ist, deren Dissoziation sich nach den bekannten Gesetzen nicht berechnen läßt. Die Wärmetönung dieses Prozesses ist bisher nicht bekannt. Sicher ist jedoch, daß in der Verbindung enthaltenes H_2O beschleunigend auf die Zersetzung wirkt.

Abscheidung von Zinnsäure durch Salpetersäure bei Gegenwart von Antimonsäure.

Zinn wird durch Salpetersäure zu Zinnsäure oxydiert, die in der Salpetersäure unlöslich ist. Das Antimon führt HNO_3 in ein Hydrat des Sb_2O_4 über, wie gezeigt wurde.

Dieses ist jedoch in HNO_3 in erheblicher Menge löslich. Da es unter gewissen Bedingungen gelingt, die Zinnsäure kolloidal in Lösung zu bringen, so könnte man auch beim Antimon an eine kolloidale Lösung denken. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, denn die Mittel, die die kolloidal gelöste Zinnsäure wieder ausscheiden, wie Kochen der Lösung, Zusatz konzentrierter Salzlösungen, Zusatz von H_2SO_4, sind auf diese Antimonlösung ohne Einwirkung. Durch Erhöhung der HNO_3-Konzentration wächst die Löslichkeit des Sb_2O_4-Hydrats, in Wasser ist es nur sehr wenig löslich.

Behandelt man nun eine Legierung von Zinn und Antimon mit HNO_3, so geht kein Antimon in Lösung, sondern es wird alles mit der Zinnsäure abgeschieden. Ebenso konnte ich aus einer Lösung des Sb_2O_4-Hydrats in HNO_3 durch Zusatz der durch Oxydation von Sn mit HNO_3 gewonnenen Zinnsäure alles Sb_2O_4-Hydrat mit der Zinnsäure abscheiden. Es liegt daher nahe, eine in HNO_3 unlösliche Verbindung der Zinnsäure mit SbO_2 anzunehmen. Um dieselbe zu isolieren, mußte Zinnsäure mit einem Ueberschuß des Sb_2O_4-Hydrats in Einwirkung gebracht werden, damit sie ihrer Sättigung entsprechend aufnehmen konnte.

Es wurde reinstes Sb mit HNO_3 oxydiert, mit kochendem Wasser verdünnt und das ungelöste Hydrat abfiltriert. Zu dem Filtrat wurden kleine Mengen Zinnsäure gegeben,

so daß diese nicht alles Sb aus der Lösung aufnehmen konnte. Nach Zusatz der Zinnsäure wurde etwas gekocht, und die gebildete Verbindung abfiltriert. Im Filtrat wurde durch H_2S geprüft, ob noch reichliche Mengen Sb in Lösung waren. Wo das nicht der Fall war, wurde der Versuch verworfen.

Die entstandene Verbindung wurde durch längeres Erwärmen mit HCl gelöst und Sn und Sb bestimmt.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate einiger Untersuchungen nebst dem aus der Analyse berechneten Atomverhältnis von Sb : Sn.

	SnO_2 g	SbO_2 g	Atomverhältnis Sb : Sn
1	0,0348	0,0237	2 : 2,97
2	0,0318	0,0205	2 : 3,03
3	0,0310	0,0204	2 : 3,02
4	0,0491	0,0305	2 : 3,25
5	0,0576	0,0383	2 : 3,02
6	0,0317	0,0210	2 : 3,05
7	0,0326	0,0210	2 : 3,13
8	0,0307	0,0202	2 : 3,05

Sb steht also zu Sn im Verhältnis 2 : 3. Da infolge der immerhin geringen Löslichkeit des Sb_2O_4-Hydrats in HNO_3 nur geringe Mengen der Verbindung erhalten wurden, so sind die Schwankungen obiger Resultate wohl auf Ungenauigkeiten der Analyse zurückzuführen.

Das Antimon geht bei der Oxydation mit HNO_3 in ein Hydrat des SbO_2 über, Zinn liegt als SnO_2 vor. Es ist wohl anzunehmen, daß in dieser doch sicherlich salzartigen Verbindung das SbO_2 die Rolle der Säure, das SnO_2 die der Base übernimmt, und so käme der Verbindung die Zu-

sammensetzung $Sn_3Sb_2O_{10}$ zu. Da sie in HNO_3 unlöslich ist, so muß beim Behandeln einer Zinn-Antimonlegierung mit HNO_3 alles Sb abgeschieden werden, falls die Legierung wenigstens 3 Teile Zinn auf 2 Teile Antimon enthält, wobei berücksichtigt ist, daß beide Atomgewichte sehr nahe beieinander liegen. Das konnte auch gezeigt werden, indem eine Legierung, hergestellt durch Zusammenschmelzen von 6,0000 g Sn und 4,0400 g Sb unter einer Decke von KCN mit HNO_3 oxydiert, mit kochendem H_2O versetzt, und das Filtrat mit H_2S geprüft wurde. Es enthielt kein Antimon.

Abscheidung von Zinnsäure durch Salpetersäure bei Gegenwart von Arsensäure.

Ein dem obigen ähnlicher Vorgang findet beim As statt. Dies wird von HNO_3 zu H_3AsO_4 gelöst. In einer Legierung von Sn und As geht jedoch bei hinreichendem Sn-Gehalt alles As in die Zinnsäure über.

Eine Verbindung von SnO_2 mit As_2O_5 ist bereits auf ähnlichem Wege erhalten worden von Haeffely[38], nämlich durch Ansäuern gemischter Lösungen von Natriumstannat und Arsenat mit HNO_3. Dieser Vorgang ist dem beschriebenen ähnlich, auch hier wirkt die ausfallende SnO_2 auf die gelöste H_3AsO_4. Doch habe ich die von Haeffely dargestellte Verbindung nicht erhalten.

Die Untersuchung der Verbindung geschah wie beim Antimon, indem Zinnsäure mit einem Ueberschuß von Arsensäure in Einwirkung gebracht wurde. Die erhaltenen Resultate nebst den Gewichtsverhältnissen von As:Sn sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Sn	As	Gewichtsverhältnis As : Sn
	g	g	
1	0,1147	0,0110	1 : 10,4
2	0,1066	0,0101	1 : 10,5
3	0,5252	0,0738	1 : 7,1
4	0,3229	0,0465	1 : 6,9
5	0,0748	0,0077	1 : 9,7
6	0,1024	0,0124	1 : 8,2

Wie ersichtlich, konnte keine konstante Zusammensetzung erhalten werden. Dies liegt wohl daran, daß die Bildung der Verbindung zu langsam erfolgt.

Es wurden nun Legierungen von Zinn und Arsen mit steigendem As-Gehalt hergestellt. Diese mit HNO_3 oxydiert und die Filtrate auf As geprüft. Es zeigte sich, daß bei den Gewichtsverhältnissen Zinn : Arsen = 5 : 1 und 6 : 1 noch Arsen in Lösung geht, bei 7 : 1 war nur eine minimale Spur gelöst. Dies stimmt mit dem niedrigsten Verhältnis obiger Tabelle überein.

Von dieser Wirkung der Zinnsäure macht man in der qualitativen Analyse zur Entfernung von Phosphorsäure Gebrauch, indem man die salpetersaure Lösung mit Zinn digeriert. Die entstehende Zinnsäure bindet alle Phosphorsäure. Ich fand jedoch, daß auch ein Zusatz von Zinnsäure die Phosphorsäure quantitativ ausfällt. Doch ist die anzuwendende Menge noch erheblich größer als beim Arsen.

Auf Grund der ermittelten Erscheinung läßt sich folgende Methode zur Bestimmung des Arsens anwenden. Dasselbe muß als Arsensäure vorhanden sein, bei der Analyse erhaltenes Arsensulfid oxydiert man mit HNO_3 dazu. Halogenwasserstoffsäuren dürfen nicht zugegen sein. Zu der Auflösung setzt man die aus einer gewogenen Menge Zinn

durch Oxydation mit HNO_3 erhaltene Zinnsäure, oder falls man eine stark salpetersaure Arsensäurelösung hat, das gewogene Sn. Dies muß wenigstens das siebenfache des As betragen, besser etwas mehr. Dann kocht man bei geringem Flüssigkeitsquantum einige Minuten und filtriert nach dem Zusatze kochenden Wassers. Den Niederschlag behandelt man wie Zinnsäure. Von dem gut geglühten und gewogenen Niederschlag bringt man die aus dem gewogenen Sn berechnete SnO_2 in Abzug. Der Rest ist As_2O_5. Die Methode ist bedeutend schneller als die Bestimmung des As als $Mg_2As_2O_7$ auszuführen, für sehr kleine Mengen As eignet sie sich dagegen als Differenzbestimmung nicht.

Einige Resultate, die mit dieser Methode erhalten wurden, sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Arsensäurelösung wurde durch Auflösen reinsten As („Kahlbaum“) in HNO_3 erhalten.

	As angewandt	Sn angewandt	SnO_2 As_2O_5	As gefunden	Differenz
	g	g	g	g	g
1	0,0516	0,7180	0,9900	0,0515	0,0001
2	0,0651	0,7883	1,1002	0,0652	0,0001
3	0,1085	1,5370	2,1154	0,1076	0,0009
4	0,0990	1,5535	2,1221	0,0984	0,0006
5	0,1533	2,0408	2,8255	0,1538	0,0005

Empfindlichkeit der H_2S-Fällungen des Zinns, Antimons und Arsens.

Im Verlaufe dieser Arbeit ergab sich häufig die Aufgabe, „Spuren“ von Sulfiden der 3 Elemente festzustellen, sowie ein Maß für die Beurteilung der durch die Löslichkeit der Sulfide bedingten Fehlerquelle zu besitzen. Für die Bestimmung der Löslichkeit kamen drei Wege in Betracht:

1. die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen. Dieser Weg liefert aber praktisch wenig wertvolle Resultate, da sich hierbei nur die Löslichkeit in reinem Wasser ermitteln läßt, während die in saurer, mit H_2S gesättigter Lösung von Wichtigkeit ist. Auf diesem Wege ist auch bereits von Weigel[39] gearbeitet worden. Ferner ließ sich die Löslichkeit durch Eindampfen größerer Mengen der gesättigten Lösung ermitteln. Da jedoch die Löslichkeit so außerordentlich gering ist, so wäre die Bestimmung der selbst aus mehreren Litern sich ergebenden Mengen nicht mit der erforderlichen Genauigkeit möglich gewesen. Es wurde daher der Weg gewählt, daß bei fallender Konzentration die Chloridlösungen mit H_2S gesättigt wurden, und die Konzentration ermittelt wurde, bei der kein Niederschlag mehr beobachtet werden konnte. Ließ sich ein solcher in der Flüssigkeit nicht mehr erkennen, so wurde filtriert und gesehen, ob sich auf dem Filter Niederschlag erblicken ließ. Beim Sb und As konnte eine ziemlich scharfe Grenze festgestellt werden, beim SnS_2 war das Erkennen infolge der geringen Färbung der Verbindung schwieriger, weshalb diese Messungen am ungenauesten sein dürften. Die Konzentration von HCl war $^1/_{10}$ n beim Sn und Sb, beim As sowohl $^1/_{10}$ n wie 25 %. Die Prüfung auf das Vorhandensein eines Niederschlages geschah erst nach 12—24 stündigem Stehen.

In den folgenden Tabellen sind die beiden Grenzen angegeben, zwischen denen nach meinen Untersuchungen die Löslichkeit des Sulfids liegt.

$Sn\ S_2$

Conc. an $Sn\ Cl_4$ Mole i. Ltr.	Conc. an HCl	
$2 \cdot 10^{-5}$	0,1 n.	noch erkennbarer Niederschlag
$1 \cdot 10^{-5}$	0,1 n.	kein Niederschlag

Sb_2S_3

Conc. an $SbCl_3$ (Mole i. Ltr.)	Conc. an HCl	
$4 . 10^{-6}$	0,1 n.	Niederschlag
$3 . 10^{-6}$	0,1 n.	kein Niederschlag

Sb_2S_5

Conc. an $SbCl_5$ (Mole i. Ltr.)	Conc. an HCl	
$3 . 10^{-6}$	0,1 n.	Niederschlag
$2{,}5 . 10^{-6}$	0,1 n.	kein Niederschlag

As_2S_3

Conc. an $AsCl_3$ (Mole i. Ltr.)	Conc. an HCl	
$1{,}3 . 10^{-5}$	0,1 n.	Niederschlag
$1{,}0 . 10^{-5}$	0,1 n.	kein Niederschlag

As_2S_5

Conc. an H_3AsO_4 (Mole i. Ltr.)	Conc. an HCl	
$3{,}5 . 10^{-6}$	25 %	Niederschlag
$3 . 10^{-6}$	25 %	kein Niederschlag

Weigel erhielt für die Löslichkeit in reinem Wasser folgende Werte:

Gefälltes Sb_2S_3	$5{,}2 . 10^{-6}$	Mole i/Ltr.
„ As_2S_3	$2{,}1 . 10^{-6}$	„ „
SnS_2 (Massivgold)	$1{,}13 . 10^{-6}$	„ „

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Bergakademie in der Zeit von Ostern 1909 bis Oktober 1910 ausgeführt. Herrn Professor Dr. Stavenhagen sowie Herrn Dr. Wölbling, die mich bei meiner Arbeit freundlichst unterstützten, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Literatur.

1. Phil. Mag. [4] 2, 1851, 487. Fyfe.
2. Pogg. Ann. 85, 1852, 433. Schneider.
3. Ber. 13, 1880, 1778. E. Fischer.
4. Ber. 17, 1884, 2245. Hufschmidt.
5. Ber. 18, 1885, 1104. Classen u. Ludwig.
6. Ber. 28, 1895, 1414. Friedheim u. Michaelis.
7. Ann. I. sci. (Sill) [3] 42, 1891, 308. Goock u. Danner.
8. Zschr. anorg. Chem., 7, 123. Goock u. Phelps.
9. Ber. 30, 1897, 1649. Piloty u. Stock.
10. I. pr. Chem. [2] 74, 473. Jannasch u. Heymann.
11. Ber. 34, 1901, 33. M. Rohmer.
12. Bull. soc. chim. [3] 1900, 300. Hollard u. Bertiaux.
13. Chem. News. 1895, 71, 196. Brauner.
14. Inaug.-Dissert. Berlin 1886. Lesser.
15. Arch. d. Charm. [3] 27, 1889, 406. Köhler.
16. Zschr. anal. Chem., 1893, 45. Neher.
17. Lehrbuch d. qual. u. quant. Analyse, S. 226. De Konnigh-Meinecke.
18. I. soc. Chem. Ind. 17, 1898, 211. Pattinson.
19. Chem. News, 21, 214. Clarke.
20. Zschr. anal. Chem., 9, 1870, 487. Fresenius.
21. I. soc. Chem. Ind. 16, 113. Rawson.
22. Moniteur scient. [4] 22, II, 600. Dinam.
23. Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., 2, 423. Rose-Finkener.
24. Chem.-Ztg. 18, 1894, 1900. Hampe.
25. Bull. soci. Chim., Paris [3] 23, 904. Ducru.
26. Ann. Chim. Phys. [8] 6, 394. Virgili.
27. Journ. of the chem. Soc., 15, 462. Tookey.
28. Chem.-Ztg., 26, 873. Ratner.
29. Zschr. anal. Chem. 41, 1902, 1. Rössing.
30. Zschr. anorg. Chem., 37, 1. F. Henz.
31. Pogg. 110, 1860, 634. Schneider.
32. Zschr. anal. Chem. 1893, 415. Györy.